

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-102016

(43)Date of publication of application : 18.04.1995

---

(51)Int.Cl. C08F 8/00

---

(21)Application number : 05-251660

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 07.10.1993

(72)Inventor : HAMASHIMA KANEO

---

**(54) POLYMER CROSS-LINKED WITH METAL COMPOUND ION AND PRODUCTION THEREOF****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain an ion-cross-linked polymer improved in material properties by mixing a dispersion of fine metal compound particles with a solution of an ionic polymer to cross-link the polymer and precipitate the cross-linked polymer.

**CONSTITUTION:** An ionic polymer is dissolved in water. NaOH is added thereto convert reactive groups into an Na salt form, because the reactive groups are less apt to ionically bond to metal compound if they remain unconverted. Fine metal compound particles are then added to the solution. The mixture is stirred to cause cross-linking of the reactive groups with the metal compound. The reaction mixture is washed with water and filtered to remove unreacted substances, and the reaction product is dried to obtain the desired polymer. This polymer has a structure formed by cross-linking the polymer with the particles. The polymer is not limited as long as it dissolves in a solvent and has reactive groups cross-linkable with the metal compound. Examples thereof include anionic polymers such as poly(acrylic acid) and poly(sulfonic acid) and cationic polymers.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-102016

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int.Cl.<sup>a</sup>  
C 0 8 F 8/00

識別記号  
MHZ

片内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-251660

(22) 出願日 平成5年(1993)10月7日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 浜島 兼男

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

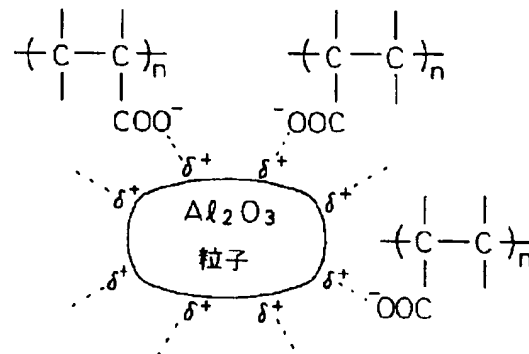
(74) 代理人 弁理士 宇井 正一 (外3名)

(54) 【発明の名称】 金属化合物イオン架橋型ポリマー及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 金属架橋型ポリマーよりも物性の改良されたポリマーを提供する。

【構成】 イオン性ポリマーが金属化合物微粒子により架橋した構造を有することを特徴とする、金属化合物イオン架橋型ポリマー。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン性ポリマーが金属化合物微粒子により架橋した構造を有することを特徴とする、金属化合物イオン架橋型ポリマー。

【請求項2】 イオン性ポリマーの溶液に金属化合物微粒子分散液を混合し、架橋反応させ、ポリマーを析出させることを特徴とする、金属化合物イオン架橋型ポリマーの製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の金属化合物イオン架橋型ポリマーを金型内に入れ、加熱圧縮成形することを特徴とする、金属化合物イオン架橋型ポリマー成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属化合物イオン架橋型ポリマーに関し、更に詳細に述べるならば、本発明は、金属化合物微粒子でイオン架橋することにより物性が改良されたポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリマーの弾性率、硬度及び耐熱性等の特性を高めるため、ポリアクリル酸等のイオン性ポリマーを金属イオンにより高密度に架橋することが行われており、このようなポリマーは「金属代替ポリマー」としての期待を集めている。

【0003】例えば、特開昭62-74905号公報において、ポリアクリル酸と金属イオンをアルカリ金属水酸化物の存在下において反応させ、沈澱として析出させることにより金属架橋型ポリマーを製造している。このポリマーの構造を図1に示す。このポリマーが高い物性を示すのは、金属イオン $Zn^{2+}$ とポリマーの反応サイト $COO^-$ との間の強力な静電相互作用によるものであると考えられる。このようなポリマーの物性は、ポリマーとしては高く、例えば、 $Zn^{2+}$ イオンにより架橋すると、弾性率は25GPa、硬さはHv200程度になり、通常のポリマーの10倍近くの値を示す。しかしながら、金属のレベルには到っていない。

【0004】さらに物性を向上させるため、架橋イオンとして価数の大きなものを選択することによりより大きな静電相互作用を発現させることが有効であると考えられるが、現実問題として、3価以上の多価金属イオンは不安定であり酸化し易く、合成・成形段階において酸化して主鎖ポリマーが劣化し、また仮に真空成形により成形することができても同様の理由により成形材の耐熱性が低下し、実質的に弾性率の上限は20~30GPaであり、また硬さの上限はHv200程度であり、さらなる物性の向上は困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、金属イオンで架橋したポリマーの有する前記の如き欠点を解消し、より物性を改善したイオン架橋型ポリマーを提供しよう

とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、金属イオンで架橋したポリマーの上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、イオン性ポリマーを金属化合物微粒子により架橋させることにより、弾性率、硬度等の物性が極めて高いポリマーが得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明のイオン架橋型ポリマーは、イオン性ポリマーが金属化合物微粒子により架橋した構造を有することを特徴とするものである。

【0008】本発明の金属化合物イオン架橋型ポリマーの具体的製造方法において、まずイオン性ポリマーを水に溶解し、これにNaOHを加え、反応性基をNaの塩の形状にする。反応性基のままでは金属化合物とイオン結合しにくいからである。次いでこの溶液に金属化合物微粒子を加え、攪拌し、反応性基と金属化合物の架橋反応を進行させる。その後水洗、濾過により未反応物を除去し、乾燥し、本発明の金属化合物イオン架橋型ポリマーが得られる。

【0009】イオン性ポリマーとしては、溶媒中で解離し、金属化合物と架橋可能な反応性基を有するイオン性ポリマーであればよく、例えば、ポリアクリル酸、ポリスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸等のアニオン性ポリマー又はカチオン性ポリマーが例示される。このポリマーは通常の方法により合成される。例えば、ポリアクリル酸は、アクリル酸と他のビニルモノマーとを共重合させることにより製造される。また、市販品を用いてもよい。

【0010】上記ポリマーと架橋する金属化合物としては、ポリマーの反応性基と静電相互作用を有する化合物であり、例えば、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 等の酸化物及びBN、AlN等の窒化物が例示される。また、この金属化合物は単独種である必要はなく、2種以上の混合物であってもよい。この金属化合物は、ポリマーの反応性基と静電相互作用を有することが必要であることより、極めて微細なもの、例えば0.5  $\mu m$ 以下、より好ましくは0.1  $\mu m$ 以下であることが望ましい。金属化合物が大きなものであるとイオン性を有しなくなるからである。

【0011】金属化合物の量は、少量であっても有効であるが、合成したポリマー中10重量%以上で明らかな特性向上効果が認められる。この含有量を増すことによりさらに特性も向上するが、70重量%を越えると成形性が低下し、緻密な材料が得られなくなることがあり、従って、10~70重量%の範囲が好ましい。

【0012】本発明の架橋型ポリマーの構造を図2に示す。この図では、イオン性ポリマーとしてポリアクリル酸を、金属化合物微粒子としてアルミナを用いている。この例では、ポリアクリル酸の反応基は水中で電離し、

-COO<sup>-</sup> となり、従って金属化合物として+に帯電した化合物を用いている。ポリマーとしてカチオン性のものを用いる場合には、金属化合物としては-に帯電しているもの、例えばシリカを用いる。

#### 【0013】

【作用】本発明のポリマーは、水中に入れると電荷を帯びる金属化合物の微粒子を架橋成分としてイオン性ポリマーを架橋させたものである。この金属化合物はそれ自体が高い硬度を有しており、従って、本発明のポリマーは、イオン結合の結合力に加え、金属化合物自体の硬さを有しており、従来の金属イオン架橋ポリマーに比べて硬度が向上しているのである。

【0014】イオン性ポリマーに熱を加えると、最初に反応性基が分解し、次いで主鎖が分解する。本発明のポリマーでは、この反応性基が金属化合物とイオン結合しているため、最初に分解される反応性基がイオン結合により固定され、従って耐熱性が向上するのである。

#### 【0015】

【実施例】本発明を下記実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

#### 【0016】実施例1

##### 架橋ポリマーの合成

250000の分子量を有するポリアクリル酸を20g 溶解した水溶液2000ml及びNaOHを12g 溶解した水溶液500mlをポリエチレンビーカーに加え、十分に攪拌した後、攪拌しながらAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の超微粒子の3重量%スラリー水400mlを徐々に添加した。尚、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として、日産化学(株)製「アルミナゾル-100」を用いた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、添加終了後、架橋反応をさらに進行させるため、約1時間攪拌を続けた。

【0017】この結果、ビーカー内には、ポリマーとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との架橋体、すなわち目的とする架橋ポリマーが沈殿した。この沈殿を、濾過、純水による水洗を繰り

返し分離し、さらに乾燥粉碎し、ポリマー粉体30.5gを得た。

#### 【0018】ポリマーの成形

上記ポリマー粉体5.5gを、幅10mm、長さ80mmのキャピタリー寸法を有する金型内に投入した。次いで300℃において8000kg/cm<sup>2</sup>の圧力を10分間加えることにより、大気中で圧縮成形を行った。こうして、厚さ約3mmの平板状テストピースを得た。用いたポリマー粉体は、熱重量分析により測定したところ、分解温度が約480℃であり、300℃に加熱しても酸化劣化を生ずることはなかった。

【0019】こうして製造したテストピースを取り出し、組織観察を行ったところ、ポイド等の欠陥もなく、均一な成形材であった。このテストピースを、JIS3点曲げにより曲げ弾性率を、ビッカース硬度計により硬さを、そして粘弾性によりガラス転移点を測定し、以下の結果を得た。

曲げ弾性率：60 GPa

硬さ : Hv 430

ガラス転移点：480℃以上（分解するまで軟化しなかった）

【0020】この用いたポリマーを高温において焼成することにより有機成分を焼き飛ばし、残留したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量を測定することにより、合成したポリマー中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量を測定したところ、40重量%であった。

#### 【0021】実施例2

合成時に加えるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、超微粒子の量のみを変化させ、実施例1と同様の方法によりポリマーを合成・成形した。以下の表1に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、超微粒子3重量%スラリー水の添加量、合成されたポリマーの重量及びそれぞれのポリマー中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を示す。

#### 【0022】

【表1】

10

20

30

表 1

№	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> スラリー 水添加量	合成ポリマー 重量	ポリマー中の Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有量
a	100cc	18g	10wt%
b	150cc	21.8g	15wt%
c	200cc	24.5g	20wt%
d	300cc	27.3g	32wt%
e	500cc	33.6g	44wt%
f	600cc	37.9g	48wt%
g	800cc	41.5g	53wt%
h	1200cc	55.2g	64wt%
i	1700cc	66.8g	70wt%
j	2000cc	76.5g	74wt%

【0023】用いたポリマーはいずれも合成もしくは成形時に酸化することなく、良好な成形材が得られた。但し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超微粒子含有量が極めて多いjの材料では、組織中にボイドが点在して認められた。

【0024】これらの成形体及び実施例1において得られた成形体の弾性率及び硬さの測定値を図3に示す。架橋成分であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超微粒子の含有量の増加に伴って弾性率・硬さ共に急激に上昇することがわかる。この含有量が70重量%を越えても、この材料は高い特性を有しているが、成形性が低下することにより、成形体中にボイドが増加する傾向を示し、従ってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超微粒子の含有量は70重量%以下であることが好ましい。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超微粒子含有量50~65重量%において、弾性率は73~74GPa 程の最も高い値を示し、これはアルミ合金に匹敵するほどの高い値である。この際の硬さはHv 600前後であり、これは鋼を上回る硬さである。

#### 【0025】実施例3

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超微粒子の大きさのみを変化させ、実施例1と同様の方法によりポリマーを合成・成形した。以下の表1に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超微粒子の大きさを示す。

#### 【0026】

#### 【表2】

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の大きさ $\mu\text{m}$	形 状
k	0.01	粒 状
l	0.05	粒 状
m	0.1	粒 状
n	0.5	不定形
o	1	不定形

【0027】上記Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超微粒子はいずれも、アルミニウムアルコキシドを加水分解することにより製造した。上記k~nはいずれもポリマーを合成することができたが、oはほとんど合成できなかった。これは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超微粒子の大きさが1  $\mu\text{m}$  を越えると、陽電荷が小さくなるためであると考えられる。これらのポリマーk~nより製造した成形体の物性の測定結果を図4に示す。

【0028】架橋成分であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超微粒子は、その大きさが0.5  $\mu\text{m}$  以下においてポリマーの特性向上に有効であり、0.1  $\mu\text{m}$  以下であればさらに好ましいことがわかる。これらのポリマーは高温において軟化することなく、分解するまでの広い温度域において安定な材料であり、熱分解温度は480  $^{\circ}\text{C}$  以上であった。

#### 【0029】実施例4

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に代えて、以下に示すカチオン性超微粒子を用い、実施例1と同様の方法によりポリマーを製造した。

	成分	粒子の大きさ
p	ZrO <sub>2</sub>	0.07 $\mu\text{m}$
q	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03 $\mu\text{m}$
r	TiO <sub>2</sub>	0.005 $\mu\text{m}$

【0030】これらはいずれもポリマーを架橋することが可能であり、ポリマーを合成することができた。このポリマーより製造した成形体の物性を図5に示す。これらのポリマーのいずれよりも高い物性及び硬さを有する成形体を得られ、合成・成形過程においても安定であった。これらのポリマーはいずれも熱分解温度が450  $^{\circ}\text{C}$  以上であり、高い耐熱性を有していた。

#### 50 【0031】比較例

架橋成分として、Al、O<sub>2</sub>に代えて、以下の4種の金属イオン、Zn<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>を用いて、実施例1と同様の方法によりポリマーを製造した。これらの金属イオンはいずれも塩化物水溶液として用い、ポリアクリル酸0.28当量に対し十分に過剰となるよう、各0.33当量ずつ添加して合成を行った。

【0032】上記のいずれの金属イオンによってもポリマーを合成することができたが、Cr<sup>3+</sup>とFe<sup>3+</sup>の場合には合成時にすでに一部酸化が認められ、さらに成形時には、Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>は明らかに酸化し、ポリマーが劣化して変色し、かつ成形体組織中に粗大な酸化物及び炭化したポリマーのクラスターが認められた。また成形体中に多数のクラックが存在し、良好な成形体を得られなかった。

【0033】一方、これらの金属イオンのうち、価数の小さなZn<sup>2+</sup>は酸化することなく良好な成形体を得られ、それは400℃近い耐熱性を有するが、その弾性率は25GPaであり、硬さはHv 200であった。Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>においても真空乾燥及び成形により良好な成形体を得ることが可能であるが、これらは大気中で20×20

\*0℃を越えると酸化しはじめるため好ましくない。

【0034】

【発明の効果】本発明の金属化合物イオン架橋型ポリマーは、金属化合物微粒子が安定な化合物であり、従って合成・成形時に酸化による発熱を起こしてポリマー主鎖を劣化させることなく、従来の金属イオン架橋型ポリマーに比べさらに物性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の金属イオン架橋型ポリマーの一例の構造を示す略図である。

【図2】本発明の金属化合物イオン架橋型ポリマーの一例の構造を示す略図である。

【図3】金属化合物微粒子の含有量と得られたポリマーの弾性率及び硬さとの関係を示すグラフである。

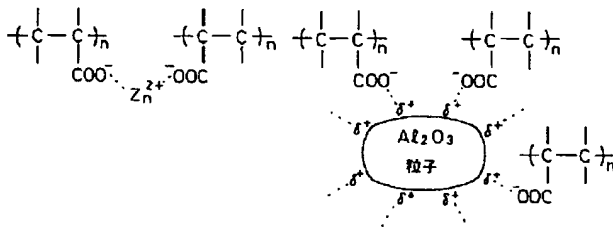
【図4】金属化合物微粒子の粒径と得られたポリマーの弾性率及び硬さとの関係を示すグラフである。

【図5】実施例4における、アルミナ以外の架橋成分を用いた場合の得られたポリマーの弾性率及び硬さの結果を示すグラフである。

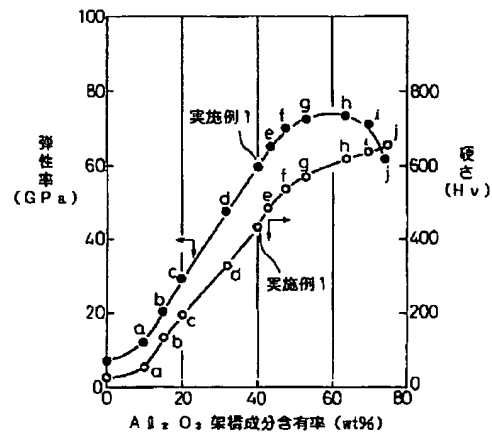
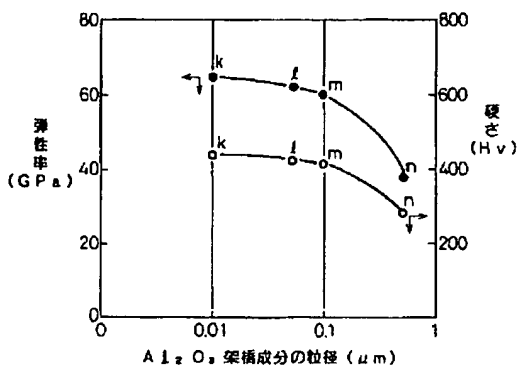
【図1】

【図2】

【図3】



【図4】



【図5】

